

Docket No.: 1315-048

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	
	:	
Byung Kee KIM	:	Confirmation No.
	:	
U.S. Patent Application No. NOT YET ASSIGNED	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: HEREWITH	:	Examiner:

For: METHOD OF PRODUCING NANOPHASE WC POWDER BY VAPOR PHASE REACTION

**CLAIM OF PRIORITY AND**  
**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**


Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims, in the present application, the priority of Korean Patent Application No. 10-2002-0086721, filed December 30, 2002. The certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

**LOWE HAUPTMAN GILMAN & BERNER, LLP**



Allan M. Lowe  
Registration No. 19,641

1700 Diagonal Road, Suite 310  
Alexandria, Virginia 22314  
(703) 684-1111 AML/pjc  
Facsimile: (703) 518-5499  
**Date: December 30, 2003**



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0086721  
Application Number

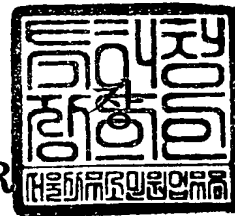
출원 년 월 일 : 2002년 12월 30일  
Date of Application DEC 30, 2002

출원인 : 한국기계연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS



2003 년 11 월 12 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】 특허출원서  
【권리구분】 특허  
【수신처】 특허청장  
【참조번호】 0001  
【제출일자】 2002. 12. 30  
【발명의 명칭】 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법  
【발명의 영문명칭】 Process for manufacturing WC based powder by vaper reaction under vacuum pressure

【출원인】  
【명칭】 한국기계연구원  
【출원인코드】 3-1999-902348-1

【대리인】  
【명칭】 특허법인 원전  
【대리인코드】 9-2000-100001-9  
【지정된변리사】 임석재 , 민병호  
【포괄위임등록번호】 2002-076103-3

【발명자】  
【성명의 국문표기】 김병기  
【성명의 영문표기】 KIM, Byoung Kee  
【주민등록번호】 560220-1042011  
【우편번호】 607-060  
【주소】 부산광역시 동래구 온천동 럭키아파트 1동 105호  
【국적】 KR

【발명자】  
【성명의 국문표기】 김진천  
【성명의 영문표기】 KIM, Jin Chun  
【주민등록번호】 670505-1261410  
【우편번호】 641-111  
【주소】 경상남도 창원시 가음동 13-3 한국기계연구원 아파트 307호  
【국적】 KR

【발명자】  
【성명의 국문표기】 하국현  
【성명의 영문표기】 HA, Gook Hyun

【주민등록번호】	620217-1120610
【우편번호】	616-120
【주소】	부산광역시 북구 화명동 대림타운 410-1102
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최철진
【성명의 영문표기】	CHOI, Chul Jin
【주민등록번호】	611125-1891917
【우편번호】	641-180
【주소】	경상남도 창원시 반림동 현대아파트 113-1106
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 특허법인 원전 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	14 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	6 항 301,000 원
【합계】	330,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	165,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 고강도, 내마모가 필요한 초경합금 등의 소재로 사용되는 나노 분말의 제조에 관한 것이며, 그 목적은 저압 기상반응법에 의해 텅스텐이 함유된 전구체를 사용하여 수십 nm 급의 WC 분말을 제공함에 있다.

상기 목적 달성을 위한 본 발명에 따른 WC 분말의 제조방법은, 상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계; 상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계; 상기 가스를 비산화성 분위기 내에 두고 대기압 미만의 압력 하에서 침탄시키는 단계; 상기 침탄된 가스를 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.

이렇게 제조된 나노 WC 분말은 강도가 높고, 내마모성이 우수하여 초경공구 등의 초경합금이나, 내마모용 부품 또는 금형 소재의 원료로서 매우 적합하다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

WC, 초경합금, 나노, 기상반응, 진공, 비산화성 분위기

**【명세서】****【발명의 명칭】**

저압 기상반응법에 의한 나노 WC 계 분말의 제조방법{Process for manufacturing WC based powder by vapor reaction under vacuum pressure}

**【도면의 간단한 설명】**

도1은, 본 발명에 따른 나노 WC계 분말의 제조공정도이고,

도2는, 본 발명의 제조방법에 사용되는 나노 분말 제조장치의 개략 구성도이고,

도3은, 본 발명에 따라 제조된 나노 분말의 조직사진이다.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1 ... 금속유기물 전구체, 2 ... 수송가스 공급파이프,

10 ... 기화기, 15... 반응로밸브,

20 ... 반응로, 21 ... 반응로조절기,

30 ... 응축기, 31 ... 냉각기.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <9> 본 발명은 고강도, 내마모가 필요한 초경합금 등의 소재로 사용되는 나노 분말의 제조에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 저압 기상반응법에 의해 텅스텐이 함유된 전구체로부터 수십 nm급의 WC 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <10> 일반적으로 WC계 분말은 텅스텐 분말과 고상의 탄소 분말을 혼합하여 고온에서 침탄시키는 고상반응에 의하여 제조된다. 그러나, 상기 고상반응법은 시초분말이 고상이므로 고상 카본과 혼합 및 밀링하는 공정이 요구되고, 텅스텐 산화물의 다단환원공정이 요구되는 등 공정이 복잡할 뿐만 아니라, 고상간의 반응으로서 반응시간이 길어지므로 WC 입자가 성장하기 때문에 약  $0.5\mu\text{m}$  이하의 분말을 제조하기가 힘들었다.
- <11> 한편, 1990년도 이후 금속수용성 염을 이용하여 W과 Co를 함유한 수용액을 분무 건조하여 초미립 WC/Co 분말을 얻는 합성 기술, 소위 액상반응에 의한 합성기술이 상용화되고 있다. 그러나, 이러한 액상반응법 역시 액상염을 분무 건조하고 탈염처리 및 밀링, 환원하는 등 공정이 복잡하고, 수용액의 건조 과정 및 환원·침탄 열처리중에 WC 입자의 성장으로 약  $0.1\mu\text{m}$  이하의 극미세 분말을 제조하는데는 한계가 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <12>        본 발명의 목적은 저압 기상반응을 이용하여 보다 단순한 공정으로 약 10nm 이하의 WC 초경분말을 합성하는데 있다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <13>        상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 텅스텐 함유 전구체로부터 WC계 분말을 제조하는 방법에 있어서,
- <14>        상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계; 상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계; 상기 가스를 비산화성 분위기 내에 두고 대기압 미만의 압력 하에서 침탄시키는 단계; 상기 침탄된 가스를 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.
- <15>        이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <16>        본 발명은 텅스텐 함유 전구체를 직접 기화 또는 승화시킨 후, 이를 대기압 미만의 진공 압력 하에서 침탄 열처리함으로써, 나노 크기의 목적 분말을 제조하는데 특징이 있다.
- <17>        상기 전구체는 텅스텐을 함유한 전구체이면 무방하며, 텅스텐 에톡사이드 용액(V 용액) 또는 텅스텐 클로라이드( $WCl_6$ ) 용액 등의 액상 전구체나, 텅스텐 헥사카보닐 [ $W(CO)_6$ ]과 같은 고상의 전구체를 사용할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 상기 용액에 Co와 같은 제3 원소를 첨가할 수 있다.
- <18>        본 발명에서는 상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스로 만든 후, 가스 상태의 텅스텐을 비산화성 분위기의 진공압력 하에서 침탄시킨다.



- <19> 도1은, 본 발명에 따른 나노 WC계 분말의 제조공정도이고, 도2는, 상기 전구체를 기화시킨 후 침탄하기 위한, 본 발명의 제조방법에 사용되는 나노 분말 제조장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.
- <20> 도2에 도시된 바와 같이, 기상반응을 통한 나노 분말의 제조장치(100)는, 펌프(미도시)에 의하여 저장용기로부터 공급되는 전구체(1)를 기화시키는 기화기(10)와, 기화된 전구체를 가열하여 침탄시키는 반응로(20)와, 상기 반응로(10)에 연결된 응축기(30)를 포함하여 구성된다.
- <21> 상기 기화기(10)에는 수송가스 공급파이프(2)와 기화된 전구체와 수송가스의 혼합가스가 배출되는 혼합가스 공급파이프(3)가 각각 연결되어 있어 반응로(10)로 혼합가스를 공급한다.
- <22> 반응로(20)에는 반응로조절기(21)가 연결되어 있어 반응로의 온도를 조절할 수 있다. 그리고, 상기 기화기(10)와 반응로(20) 사이에는 반응로밸브(15)가 설치되어 있어 수송가스의 유량을 조절할 수 있도록 되어 있다.
- <23> WC 분말을 제조하기 위하여, 상기 반응로밸브(15)를 열면, 기화된 전구체와 수송가스의 혼합가스가 반응로(20)로 공급되어 대기압 미만의 진공 하에서 침탄된다. 침탄된 가스는 응축기(30)로 제공되어 응축 및 회수되고, 잔류가스는 배출파이프(32)로 배출된다.
- <24> 본 발명의 주된 특징은, 이와 같이 분자수준의 기상(氣相)인 전구체 가스를 대기압 미만의 진공압력 하에서 침탄시킴으로써, 침탄반응속도가 빠를 뿐만 아니라, 침탄반응이 종료되어 응축된 최종제품분말의 크기를 약 10nm 이하의 나노 수준으로 할 수 있다는 점에 있다. 상

기 진공압력은  $1.3 \times 10^{-5} \text{ atm}$  이상~1 atm 미만인 것이 바람직하다. 반응로(20)를  $1.3 \times 10^{-5} \text{ atm}$  미만의 초진공 상태로 유지하기에는 비용이 너무 많이 들기 때문이다.

<25>        상기 공급파이프(2,3)는 스테인레스, 동 등의 금속 또는 알루미늄, 플라이트, 실리콘 카바이드 등의 세라믹, 테프론 등을 사용할 수 있으며, 전구체(1)의 기화온도인 100~300℃의 온도에서 견딜 수 있는 것이 적당하다. 또한, 기화기(10)도 전구체의 기화온도 이상 견딜 수 있는 한 쪽 끝이 막힌 스테인레스관, 알루미늄관, 석영관, 파이렉스관 등을 사용할 수 있다.

<26>        수송가스로는 비산화성분위기를 형성할 수 있는 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 이들의 혼합가스 중에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 수송가스의 유량은 10~2000cc/min 정도가 적당하다.

<27>        한편, 액상의 전구체를 사용할 경우에는, 전구체의 이송유량은 0.05~2cc/min 정도가 적당하다.

<28>        반응로(20)는 수평 튜브로의 형식으로 스테인레스관, 석영관, 플라이트관, 알루미늄관 등이 사용가능하다. 상기 반응로(20)는 히터가 내장되어 있으며, C성분을 함유한 반응가스(침탄가스)가 주입되어 기화된 전구체와 침탄반응을 일으키게 된다.

<29>        한편, 수송가스로 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 등을 사용할 경우에는, 따로 침탄가스를 주입할 필요가 없다. 즉, 기화기(10) 및 공급파이프(3)에서 전구체 가스를 수송하는 수송가스가, 반응로(20)에서는 침탄가스로 사용되는 것이다. 반응로(20)의 온도는 침탄반응이 활발하게 일어나는 온도로 유지되고 있으므로, 상기 수송가스가 반응로에서는 침탄반응을 일으키게 된다.

<30>        이 때, 반응로(20)의 분위기는 수송가스에 의하여 비산화성 분위기로 유지된다. 한편, 본 발명에서 500~1500℃의 온도범위에서 침탄열처리가 이루어지는 것이 바람직하며, 더욱 바람

직하게는 1000~1200℃에서 침탄되는 것이 좋다. 500℃ 이하에서는, 침탄반응이 활발하게 일어나지 않으며, 제품수율과 원가절감의 차원에서 그 상한선은 1500℃ 이하인 것이 좋다.

<31> 반응로(20)에서 침탄된 가스는 응축기(30)로 공급되어 자연 침강하여 응축될 수도 있으나, 응축기 내에 설치된 냉각기 표면에 흡착시켜 응축할 수도 있다. 상기 냉각기 내에는 냉각수, 액체질소 또는 액체헬륨 등의 영하의 냉매가 채워져 있어, 이른바 열 영동효과에 의하여 자연침강에 의한 응축보다 훨씬 빨리 흡착이 진행될 뿐 아니라, 이를 회전시키면 더 우수한 응축효율을 얻을 수 있다.

<32> 본 발명에서 상기 전구체에 제3의 원소, 예컨대 Co, Mo, V, Ni, Cr 및 Fe 등과 같은 제3의 원소를 첨가할 수 있음은 물론이다.

<33> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 오로지 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 아래의 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

<34> [실시예]

<35> 기화온도가 120~170℃이고 부식성이 없는 고상의 전구체인 텅스텐 헥사카보닐을 준비하고, 이를 도2와 같은 장치에서 기화(기화기 온도 120℃)시켜 외경 약 40mm, 내경 약 30mm인 알루미늄관인 반응로 내로 이송하였다. 수송가스로는 CO가스를 사용하였다.

<36> 상기 기화된 전구체를 반응로에서 반응온도 및 압력을 달리하여 침탄하고 응축, 회수한 결과를 표 1에 나타내었다.

## &lt;37&gt; 【표 1】

	침탄반응온도(℃)	제품분말입자크기(nm)	반응압력(atm)
발명에	600	4	$1.3 \times 10^{-2}$
	1000	5	
비교예	600	53	1(상압)

<38> 표 1로 보아 알 수 있듯이, 상압 하에서 침탄시킨 비교예에 비하여 대기압 미만의 저압 하에서 침탄시킨 분말의 입자가 훨씬 더 미세함을 알 수 있다.

<39> 한편, 이렇게 침탄 열처리되어 얻어진 WC 분말을 회수하고, 그 회수된 분말을 전자현미경으로 관찰하여, 그 결과를 도3에 나타내었다.

<40> 도3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 WC 분말은 그 입자크기가 약 4nm로서 10nm 이하의 크기를 보이고 있다.

## 【발명의 효과】

<41> 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 텅스텐 전구체를 기화 또는 승화시켜 기상의 텅스텐을 바로 침탄하드로 밀링이나 환원공정이 불필요하므로 공정이 간소하다는 장점이 있다.

<42> 또한, 저압 기상반응을 통하여 분자 수준의 기상을 진공 하에서 침탄 및 응축시키므로 수십 nm급의 WC 분말을 제공할 수 있으며, 이러한 나노 분말은 강도가 높고, 내마모성이 우수하여 초경공구 등의 초경합금이나, 내마모용 부품 또는 금형 소재의 원료로서 매우 적합하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

텅스텐 함유 전구체로부터 WC계 분말을 제조하는 방법에 있어서,

상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계;

상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계;

상기 가스를 비산화성 분위기 내에 두고 대기압 미만의 압력 하에서 침탄시키는 단계;

상기 침탄된 가스를 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 저압 기상 반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 침탄반응은 상기 전구체는 텅스텐 헥토사이드, 텅스텐 클로라이드 및 텅스텐 헥사 카보닐 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 비산화성분위기는 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, He, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 이들의 혼합가스 중에서 선택된 적어도 하나를 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.



【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 침탄은 500~1500℃의 온도 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 침탄된 가스를 대기압 이하의 압력 하에서 응축하는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.

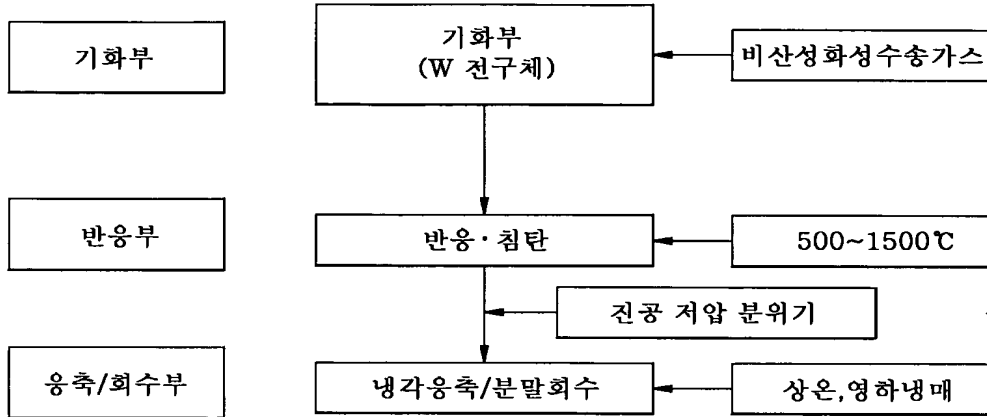
【청구항 6】

제1항에 있어서,

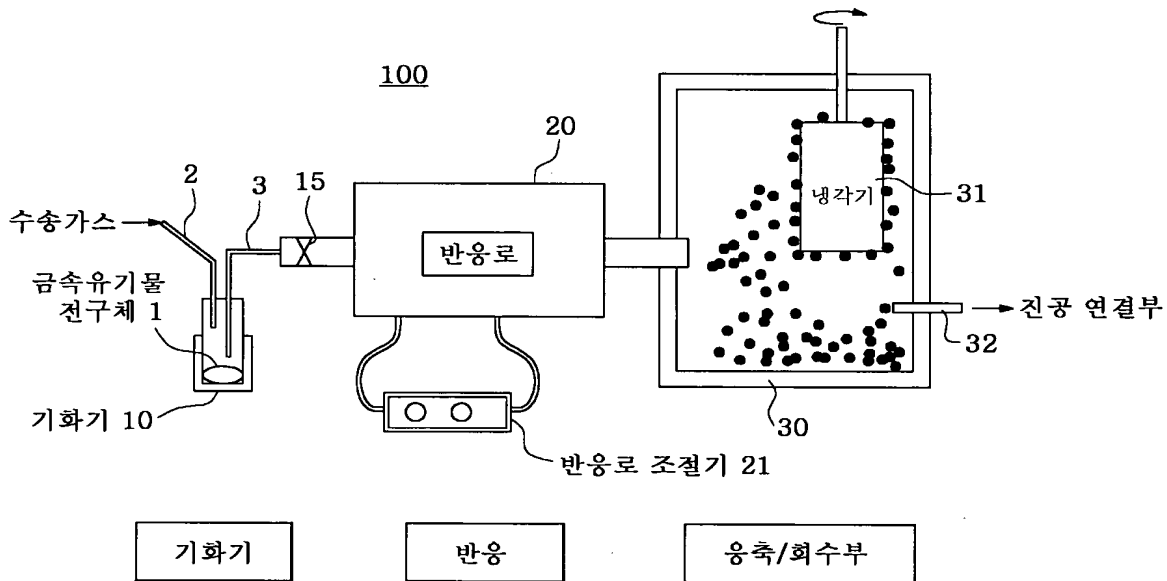
상기 침탄된 가스가 영하의 냉각기 표면에 흡착시켜 응축되는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 WC계 분말의 제조방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

